

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 3836370 A1**

⑳ Aktenzeichen: P 38 36 370.4
㉑ Anmeldetag: 26. 10. 88
㉒ Offenlegungstag: 17. 5. 90

㉓ Int. Cl. 5:
C 08 G 63/91

C 08 G 65/32
C 08 G 65/48
C 08 G 63/90
C 08 G 65/30
C 09 D 167/07
C 09 D 171/00
B 05 D 7/08
B 05 D 7/26
B 05 D 3/06
D 21 H 19/16
// C08J 3/28
(C08J 3/24,
C08L 67:07)

DE 3836370 A1

㉔ Anmelder:
BASF Lacke + Farben AG, 4400 Münster, DE

㉕ Erfinder:
Hintze, Horst, Dr., 4400 Münster, DE; Dangschat,
Manfred, 4406 Drensteinfurt, DE; Sadlowski, Jürgen,
Dr.; Depping, Karl-Dieter, 4400 Münster, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

㉖ Verfahren zum Beschichten von Holz, Holzwerkstoffen und Papier

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Beschichten von Holz, Holzwerkstoffen und Papier, bei dem eine strahlenhärtbare Überzugsmasse aufgebracht und mittels UV- oder Elektronenstrahlen gehärtet wird.

Als filmbildende Komponente werden in den Überzugsmassen Polyesteracrylate und/oder Polyestermethacrylate eingesetzt, die herstellbar sind, indem Polyester bzw. Polyether, die mindestens 2 freie Hydroxylgruppen pro Molekül tragen und zahlenmittlere Molekulargewichte zwischen 400 und 4000 aufweisen, mit 100 bis 150 Mol-%, bezogen auf die OH-Gruppen des Polyesters bzw. Polyethers, Acrylsäure und/oder Methacrylsäure säurekatalysiert unter azeotroper Entfernung des Reaktionswassers verestert werden. Nach Neutralisation des Veresterungskatalysators wird die restliche Acryl- bzw. Methacrylsäure mit einer mindestens zwei Epoxidgruppen pro Molekül aufweisenden Epoxidverbindung umgesetzt. Danach wird das Schleppmittel zusammen mit restlicher Acryl- oder Methacrylsäure abdestilliert. Gegenstand der Erfindung ist außerdem das Verfahren zur Herstellung der Polyester(meth)acrylate sowie die Verwendung dieser Polyester(meth)acrylate in strahlenhärtbaren Überzugsmassen.

DE 3836370 A1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Beschichten von Holz, Holzwerkstoffen und Papier, bei dem

- 5 A) eine strahlenhärtbare Überzugsmasse, die als filmbildende Komponente Polyesteracrylate und/oder Polyestermethacrylate sowie ggf. copolymerisierbare Verbindungen, Photoinitiatoren, ggf. zusammen mit einem Synergisten, ggf. Lösemittel sowie ggf. Hilfs- und Zusatzstoffe enthält, aufgebracht wird und
B) die Überzugsmasse mittels UV- oder Elektronenstrahlen gehärtet wird.

10 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist außerdem ein Verfahren zur Herstellung der Polyesteracrylate bzw. Polyestermethacrylate sowie die Verwendung der (Meth)Acrylsäureester zur Herstellung strahlenhärtbarer Überzugsmassen, insbesondere für die Beschichtung von Holz, Holzwerkstoffen und Papier.

Die Beschichtung von Holz, Holzwerkstoffen und Papier mit strahlenhärtbaren Überzugsmassen auf der Basis von Polyester(meth)acrylaten ist bereits bekannt.

15 Allerdings weisen herkömmliche Lacksysteme auf der Basis von (Meth)Acrylsäureestern hydroxyfunktionaler Polyester — wie sie z.B. von C.B. Rybny et. al., Journal of Paint Technology 46 (596), 60 (1974) beschrieben sind — den entscheidenden Nachteil einer nur unzureichenden Haftung des gehärteten Lackfilms auf dem Holz, Holzwerkstoff bzw. Papier auf.

20 Weiterhin sind Holzlacke auf der Basis von Epoxiesteracrylaten bekannt (vgl. z.B. W.J. Morris: Comparison of Acrylated Oligomers in Wood Finishes, J. Coat. Techn. 56 (715), 49–56 (1984) und G.W. Gruber in: S.P. Pappas, UV Curing: Science and Technology, Technology Marketing Corporation, Stamford, USA, 1978, Seiten 172–184), die zwar gute Haftungseigenschaften aufweisen, aber den Nachteil höherer Rohstoffkosten und insbesondere den Nachteil einer hohen Sprödigkeit der Lackfilme aufweisen.

25 Weitere Probleme bei der Beschichtung von Holz mit Überzugsmassen auf Basis von Polyester(meth)acrylaten treten bei der Herstellung der (Meth)Acrylsäureester auf. Schwierigkeiten bereitet die Entfernung nicht umgesetzter Acrylsäure aus dem Reaktionsgemisch. Hierzu sind beispielsweise komplizierte Waschvorgänge notwendig, wie sie z.B. in der DE-AS 20 03 579 beschrieben sind. Eine andere Möglichkeit besteht darin, wie in der EP-B 2 866 beschrieben, (Meth)acrylsäurereste durch eine Vakuumdestillation zu entfernen.

30 Daneben besteht gemäß der Lehre der EP-A 54 105 die Möglichkeit, nach dem Veresterungsschritt und Entfernen des Schleppmittels die restliche Acrylsäure mit einer der Säuremenge äquivalenten Menge einer Mono- oder Diepoxidverbindung unter Verwendung von Triphenylphosphin als Katalysator umzusetzen. Da bei diesem Verfahren aber die Acrylsäure zum einen im Überschuß eingesetzt (maximal 90 Mol-%, bezogen auf die Hydroxylgruppen des Polyesters) und zum anderen auch nur teilweise in dieser ersten Stufe umgesetzt wird, müssen Polyesterpolyole mit einer sehr hohen Zahl an Hydroxylgruppen eingesetzt werden, wodurch hohe Viskositäten sowohl des Ausgangspolyesters als auch des daraus hergestellten Polyesteracrylates resultieren. Ein weiterer Nachteil dieses Verfahrens besteht darin, daß die erste Veresterungsstufe zuerst nur unter Rückfluß durchgeführt wird, wodurch lange Reaktionszeiten bei nur mäßigen Umsätzen (Rückreaktion) bedingt werden.

40 Aus der DE-OS 33 16 593 ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von (Meth)acrylsäureestern bekannt, bei dem zunächst hydroxylgruppenhaltige Polyester oder Polyether mit einem 1,0- bis 1,5fachen Überschuß an (Meth)acrylsäure bis zu hohen Umsätzen (> 85%) unter azeotroper Entfernung des Reaktionswassers und Säurekatalyse bei erhöhter Temperatur verestert werden. Anschließend wird das Schleppmittel destillativ entfernt und nach Neutralisation des Veresterungskatalysators die restliche (Meth)acrylsäure mit einer äquivalenten Menge einer Epoxidverbindung in Gegenwart eines Katalysators umgesetzt. Nachteilig bei diesem Verfahren ist insbesondere der hohe (Meth)acrylsäureverlust bei der Entfernung des Schleppmittels im unmittelbaren Anschluß an die Veresterungsreaktion. So können bei einer Temperatur von 120°C bis zu 35 Gew.-% der eingesetzten Acrylsäure zusammen mit dem Schleppmittel aus dem Reaktor gelangen und stehen für die Umsetzung mit der Epoxidverbindung nicht mehr zur Verfügung. Gleichzeitig beinhaltet der hohe Acrylsäureaustrag aus dem Reaktor die erhöhte Gefahr einer unerwünschten Polymerisation der Acrylsäure in der Dampfphase bzw. im Brüdensystem und erfordert eine aufwendige Entsorgung des mit (Meth-)Acrylsäure verunreinigten Schleppmittels.

55 Der vorliegenden Erfindung lag somit die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Beschichtung von Holz, Holzwerkstoffen und Papier zur Verfügung zu stellen, bei dem die erhaltenen, gehärteten Lackfilme insbesondere eine sehr gute Haftung auf dem Holz bzw. Holzwerkstoff oder Papier aufweisen. Weiterhin sollten die resultierenden Lackfilme eine möglichst geringe Sprödigkeit aufweisen sowie ein gutes Füllvermögen, gute Schleifbarkeit, geringe Polierempfindlichkeit und geringe Porenvergrauung zeigen.

Weiterhin sollten bei der Herstellung der als filmbildenden Komponente in den Überzugsmassen des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzten Polyester(meth)acrylate die oben genannten technologischen und wirtschaftlichen Nachteile vermieden werden. So sollten insbesondere die Edukte besser ausgenutzt werden, die Reaktionszeiten kurz sein und die Umweltbelastung durch abdestillierte Acrylsäure im Vergleich zu den herkömmlichen Herstellungsverfahren reduziert sein.

60 Überraschenderweise wird diese Aufgabe durch ein Verfahren zum Beschichten von Holz, Holzwerkstoffen und Papier gelöst, bei dem

- 65 A) eine strahlenhärtbare Überzugsmasse, die als filmbildende Komponente Polyesteracrylate und/oder Polyestermethacrylate sowie gegebenenfalls copolymerisierbare Verbindungen, Photoinitiatoren, ggf. zusammen mit einem Synergisten, gegebenenfalls Lösemittel sowie gegebenenfalls Hilfs- und Zusatzstoffe enthält, aufgebracht wird und

B) die Überzugsmasse mittels UV- oder Elektronenstrahlen gehärtet wird,

und das dadurch gekennzeichnet ist, daß die als filmbildende Komponente eingesetzten Polyesteracrylate und/oder Polyestermethacrylate herstellbar sind, indem

- I) a) gesättigte, ggf. Ethergruppen enthaltende Polyester oder Polyether, die jeweils mindestens 2 freie Hydroxylgruppen pro Molekül enthalten und ein zahlenmittleres Molekulargewicht zwischen 400 und 4000 aufweisen, mit
- b) Acrylsäure und/oder Methacrylsäure in Gegenwart eines sauren Veresterungskatalysators und mindestens eines Kohlenwasserstoffs, der mit Wasser ein Azeotrop bildet, unter azeotroper Entfernung des anfallenden Kondensationswassers bei erhöhter Temperatur verestert worden sind, wobei die Menge an eingesetzter Acryl- und/oder Methacrylsäure so gewählt wird, daß das Äquivalentverhältnis OH-Gruppen zu COOH-Gruppen zwischen 1,0 : 1,0 und 1,0 : 1,5, bevorzugt zwischen 1,0 : 1,0 und 1,0 : 1,1, liegt
- II) danach der Veresterungskatalysator neutralisiert worden ist,
- III) die restliche Acryl- und/oder Methacrylsäure mit einer der Säurezahl des Reaktionsgemisches aus (II) äquivalenten Menge
- c) einer Epoxidverbindung mit mindestens zwei Epoxidgruppen pro Molekül bis zu einer Säurezahl ≤ 2 mg KOH/g der Reaktionsmischung umgesetzt worden ist und
- IV) mit der destillativen Entfernung des als Schleppmittel eingesetzten Kohlenwasserstoffs begonnen wurde, sobald die Reaktionsmischung der Stufe III eine Säurezahl zwischen 15 und 5 mg KOH/g, bevorzugt 10 mg KOH/g, aufwies.

Die durch die Erfindung erreichten Vorteile sind im wesentlichen darin zu sehen, daß die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Lackfilme insbesondere eine sehr gute Haftung auf dem Substrat (Holz, Holzwerkstoffe, Papier) und eine gute Elastizität aufweisen. Es war bei der großen Zahl von bekannten Verfahren für die Herstellung von Polyesteracrylaten und -methacrylaten überraschend und in keinsten Weise vorhersehbar, daß gerade die nach diesem speziellen, neuen Verfahren hergestellten Polyesteracrylate und/oder Polyestermethacrylate beim Einsatz als filmbildende Komponente in strahlenhärtbaren Überzugsmassen für die Beschichtung von Holz, Holzwerkstoffen und Papier zu Überzügen mit derartig hervorragenden Eigenschaften führen.

Ein weiterer Vorteil bei der erfindungsgemäßen Herstellung der Polyester(meth)acrylate besteht darin, daß im Vergleich zu den Verfahren des Standes der Technik deutlich weniger Acrylsäure zusammen mit dem Schleppmittel abdestilliert und entsorgt werden muß. Somit resultiert eine höhere Ausnutzung der eingesetzten Acrylsäure, und auch die Probleme aufgrund einsetzender Polymerisation der Acrylsäure in der Dampfphase bzw. im Brüdensystem wurden beseitigt. Weiterhin gewährleistet das erfindungsgemäße Verfahren einen hohen Umsatz der (Meth)acrylsäure mit dem Polyester oder Polyether in kurzen Reaktionszeiten, ohne daß Polyesterpolyole bzw. Polyetherpolyole mit einer sehr hohen Zahl an Hydroxylgruppen eingesetzt werden müssen. Schließlich zeichnen sich die so hergestellten Polyesteracrylate durch eine niedrige Viskosität aus.

Im folgenden wird nun das erfindungsgemäße Verfahren näher erläutert.

Zunächst wird eine strahlenhärtbare Überzugsmasse, die als filmbildende Komponente Polyesteracrylate und/oder Polyestermethacrylate enthält, aufgebracht. Zur Herstellung dieser Polyester(meth)acrylate sowie zu den hierbei eingesetzten Komponenten wird folgendes ausgeführt:

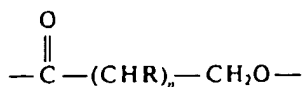
Als hydroxylgruppenhaltige Komponente a werden in der 1. Stufe gesättigte, ggf. Ethergruppen enthaltende Polyester bzw. Polyether eingesetzt, die mindestens zwei freie Hydroxylgruppen pro Molekül enthalten und zahlenmittlere Molekulargewichte (M_n) zwischen 400 und 4000, bevorzugt zwischen 450 und 2000, aufweisen.

Derartige hydroxylgruppenhaltige Polyester können durch Veresterung von Dicarbonsäuren mit Diolen und Triolen nach gut bekannten Methoden (vgl. z.B. P.J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 58, 1877 (1936); und J. Am. Chem. Soc. 63, 3083 (1953)) hergestellt werden. Die Umsetzung kann dabei in Substanz oder in Gegenwart eines Schleppmittels durchgeführt werden. Neben dieser einstufigen Standardpolyveresterung können die Polyesterpolyole auch durch eine zweistufige Reaktionsführung hergestellt werden, indem zunächst ein linearer Polyester mit endständigen Carboxylgruppen hergestellt wird, der in der zweiten Stufe mit einer solchen Menge eines Polyols, bevorzugt Triol, umgesetzt wird, daß der Polyester die gewünschte Anzahl Hydroxylgruppen aufweist.

Die Ausgangsstoffe für solche hydroxylgruppenhaltigen Polyester (= Polyesterpolyole) sind dem Fachmann gut bekannt. So sind für diese Umsetzung geeignete Dicarbonsäuren, beispielsweise Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Hexahydrophthalsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure und Sebazinsäure, deren Isomeren und deren veresterbaren Derivate, wie z.B. die Anhydride oder Dialkylester der genannten Säuren. Als Beispiele für geeignete Dirole seien Alkylenglykole, wie z.B. Ethylenglykol, Propylenglykol-1,2 und -1,3, Butandiol-1,4, Pentandiol-1,2, Neopentylglykol, Hexandiol-1,6, 2-Methylpentandiol-1,5, 2-Ethylbutandiol-1,4 und Dimethylolcyclohexan genannt. Geeignete Triole sind z.B. Glycerin, Trimethylolpropan, Trimethylolpropan und Trimethylolbutan. Geeignete höherwertige Polyole sind z.B. Pentaerythrit, Di-(trimethylolpropan), Di-(pentaerythrit) und Sorbitol. Weitere, für die Herstellung der Polyester geeignete Di- bzw. Polyole sind die, durch Umsetzung der oben genannten Alkohole mit Ethylen- oder Propylenoxid erhältlichen alkoxilierten Derivate.

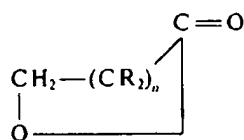
In dem erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbar sind außerdem auch Polycaprolactondiole und -triole. Diese Produkte erhält man beispielsweise durch Umsetzung eines ϵ -Caprolactons mit einem Diol. Solche Produkte sind in der US-PS 31 69 945 beschrieben.

Die Polylactonpolyole, die man durch diese Umsetzung erhält, zeichnen sich durch die Gegenwart einer endständigen Hydroxylgruppe und durch wiederkehrende Polyesteranteile, die sich von dem Lacton ableiten, aus. Diese wiederkehrenden Molekülanteile können der Formel



entsprechen, in der n bevorzugt 4 bis 6 ist und der Substituent Wasserstoff, ein Alkylrest, ein Cycloalkylrest oder ein Alkoxyrest ist, wobei kein Substituent mehr als 12 Kohlenstoffatome enthält und die gesamte Anzahl der Kohlenstoffatome in dem Substituenten in dem Lactonring 12 nicht übersteigt.

Das als Ausgangsmaterial verwendete Lacton kann ein beliebiges Lacton oder eine beliebige Kombination von Lactonen sein, wobei dieses Lacton mindestens 6 Kohlenstoffatome in dem Ring enthalten sollte, zum Beispiel 6 bis 8 Kohlenstoffatome und wobei mindestens 2 Wasserstoffsubstituenten an dem Kohlenstoffatom vorhanden sein sollten, das an die Sauerstoffgruppe des Rings gebunden ist. Das als Ausgangsmaterial verwendete Lacton kann durch die folgende allgemeine Formel dargestellt werden,



in der n und R die bereits angegebene Bedeutung haben. Die bei der Erfindung für die Herstellung der Polyesterdiole bevorzugten Lactone sind die Caprolactone, bei denen n den Wert 4 hat. Das am meisten bevorzugte Lacton ist das unsubstituierte ϵ -Caprolacton, bei dem n den Wert 4 hat und alle R -Substituenten Wasserstoff sind. Dieses Lacton wird besonders bevorzugt, da es in großen Mengen zur Verfügung steht und Überzüge mit ausgezeichneten Eigenschaften ergibt. Außerdem können verschiedene andere Lactone einzeln oder in Kombination benutzt werden.

Beispiele von für die Umsetzung mit dem Lacton geeigneten aliphatischen Diolen sind die bereits oben für die Umsetzung mit den Carbonsäuren aufgeführten Diole.

Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren hydroxylgruppenhaltigen Polyether (= Polyetherpolyole) können durch Umsetzung von zwei- und/oder mehrwertigen Alkoholen mit verschiedenen Mengen an Ethylenoxid und/oder Propylenoxid nach gut bekannten Methoden (vgl. z.B. Houben-Weyl, Band XIV, 2, Makromolekulare Stoffe II, (1963)) erhalten werden.

Einsetzbar sind auch die Polymerisationsprodukte des Tetrahydrofurans oder Butylenoxids. Das zahlenmittlere Molekulargewicht der als Komponente a eingesetzten Polyetherpolyole liegt zwischen 400 und 4000, bevorzugt zwischen 450 und 2000. Bevorzugt werden als Komponente a Polyester oder Polyether eingesetzt, die eine OH-Funktionalität zwischen 2 und 3,5 aufweisen.

Die beschriebenen hydroxylgruppenhaltigen Polyester bzw. Polyether werden im ersten Schritt des Herstellungsverfahrens mit Acrylsäure und/oder Methacrylsäure (Komponente b) umgesetzt. Die Menge an eingesetzter (Meth)Acrylsäure wird dabei so gewählt, daß das Äquivalentverhältnis der OH-Gruppen der Komponente a zu den COOH-Gruppen der Komponente b zwischen 1,0:1,0 und 1,0:1,5, bevorzugt 1,0:1,0 bis 1,0:1,1 und ganz besonders bevorzugt 1,0:1,0 beträgt. Die eingesetzte Menge an (Meth)Acrylsäure wird von mehreren Faktoren beeinflusst. So ist die Menge an Epoxidverbindungen, die benötigt wird, um die nach der Veresterung noch nicht umgesetzte (Meth)Acrylsäure zu binden, selbstverständlich um so größer, je größer der Überschuß an (Meth)Acrylsäure in bezug auf die OH-Gruppen der Komponente a ist. Je höher aber der Anteil an eingesetzter Epoxidverbindung ist, desto höher liegen einerseits die Rohstoffkosten und desto besser sind aber andererseits die anwendungstechnischen Eigenschaften der Polyesteracrylate in strahlenhärtbaren Überzugsmitteln. So ist beispielsweise die Haftung von nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Beschichtungen auf dem Holz, Holzwerkstoff oder Papier um so besser, je höher der Epoxidaddukt-Anteil ist.

Die Veresterung der (Meth)Acrylsäure mit den OH-Gruppen des Polyesters bzw. Polyethers erfolgt in Gegenwart eines sauren Veresterungskatalysators, wie z.B. Schwefelsäure und p-Toluolsulfonsäure sowie in Gegenwart eines Schlepptittels zur Auskreisung des anfallenden Reaktionswassers. Als Schlepptittel geeignet sind Kohlenwasserstoffe, die zwar mit dem Reaktionswasser, nicht aber mit den eingesetzten Rohstoffen, ein Minimumazeotrop bilden. Beispiele für geeignete Kohlenwasserstoffe sind Alkane, Cycloalkane, wie n-Hexan, n-Heptan und Cyclohexan, Aromaten, wie Benzol, Toluol und die Xylol-Isomeren, sog. Spezialbenzine, welche Siedegrenzen zwischen 70 und 140°C aufweisen und handelsübliche Kohlenwasserstoff-Mischungen, wie z.B. Petrolether, Petroleumbenzine oder Ligroin. Die Temperatur, bei der diese Veresterungsreaktion üblicherweise durchgeführt wird, liegt zwischen 60 und 140°C, bevorzugt zwischen 110 und 130°C. Bei niedrigeren Temperaturen ist i.a. die Reaktionsgeschwindigkeit zu gering, bei höheren Temperaturen besteht die Gefahr einer vorzeitigen Polymerisation der (Meth)Acrylsäure und ggf. Gelierung des Reaktionsgemisches.

Zur Vermeidung einer vorzeitigen Polymerisation wird die Veresterung der Hydroxylgruppen des Polyols mit der ungesättigten Säure zweckmäßigerweise in Gegenwart geringer Mengen von Inhibitoren durchgeführt. Dabei handelt es sich um die üblichen, zur Verhinderung einer thermischen Polymerisation verwendeten Verbindungen, z.B. vom Typ des Hydrochinons, der Hydrochinonmonoalkylether, des 2,6-Di-t-butylphenols, der N-Nitrosoamine der Phenothiazine oder der Phosphorigsäureester. Sie werden im allgemeinen in Mengen von 0,001 bis 2,0%, vorzugsweise in Mengen von 0,005 bis 0,5%, bezogen auf die Summe von Polyol und (Meth)acrylsäure, eingesetzt.

Die Veresterungsreaktion wird bis zu einem Umsatz von mindestens 65 Mol-%, bevorzugt 65 bis 85 Mol-%

der eingesetzten Menge der OH-Gruppen der hydroxylgruppenhaltigen Komponente a fortgeführt. Danach wird der Veresterungskatalysator in geeigneter Weise neutralisiert, z.B. durch Zusatz von tertiären Aminen oder Alkalihydroxiden, bevorzugt Hydroxyalkylgruppen enthaltenden tertiären aliphatischen Aminen. Anschließend wird die Reaktionsmischung zum Entfernen der restlichen, nicht umgesetzten (Meth)Acrylsäure mit einer Epoxidverbindung umgesetzt. Die Menge an Epoxidverbindung wird dabei so gewählt, daß das Äquivalentverhältnis von Carboxylgruppen aus nicht umgesetzter (Meth)Acrylsäure zu den Epoxidgruppen der Komponente c 1:1 beträgt. Ermittelt wird die hierzu erforderliche Menge der Komponente c über eine Bestimmung der Säurezahl der Reaktionsmischung der Stufe I (Veresterung (Meth)Acrylsäure mit der Komponente a).

Als Epoxidverbindungen mit mindestens zwei, vorzugsweise drei Epoxidgruppen pro Molekül kommen z.B. in Betracht epoxidierte Olefine, Glycidylester von gesättigten oder ungesättigten Carbonsäuren oder Glycidylether aliphatischer oder aromatischer Polyole. Bevorzugt sind Epoxidverbindungen mit durchschnittlich zwei Epoxidgruppen/Molekül. Derartige Produkte werden im Handel in großer Zahl angeboten. Besonders bevorzugt sind Polyglycidylverbindungen von Bisphenol A-Typ und Glycidylether mehrfunktioneller Alkohole, z.B. des Butandiolis, des Glycerins und des Pentaerythrits. Beispiele für derartige Polyepoxidverbindungen auf Basis Bisphenol A sind [®]Epikote 812 (Epoxidwert: ca. 0,67) und [®]Epikote 828 (Epoxidwert: ca. 0,53) und [®]Epikote 162 (Epoxidwert: ca. 0,61) der Firma Shell.

Zur Katalyse der Carboxy/Epoxy-Reaktion werden Thioether, wie z.B. Thiodiglykol, Dimethylsulfid, Diethylsulfid und dgl., quaternäre Ammoniumsalze, tertiäre Amine, Triphenylphosphin u.ä. eingesetzt. Im Hinblick auf eine gute Lagerstabilität der auf diese Weise erhaltenen Reaktionsprodukte hat sich eine Katalysierung mit stickstoffhaltigen Verbindungen, wie z.B. tert. Aminen oder mit Lewis-Basen vom Typ des Thiodiglykols als besonders vorteilhaft erwiesen.

Diese Umsetzung der restlichen (Meth) Acrylsäure mit der Epoxidverbindung erfolgt im allgemeinen bei 90 bis 130° C, vorzugsweise bei 100 bis 110° C.

Sobald die Reaktionsmischung eine Säurezahl zwischen 15 und 5 mg KOH/g, bevorzugt 10 mg KOH/g aufweist, wird der als Schleppmittel eingesetzte, noch in der Reaktionsmischung befindliche Kohlenwasserstoff destillativ, ggf. unter vermindertem Druck, aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Es ist zwar prinzipiell möglich, mit der Entfernung des Kohlenwasserstoffes erst bei noch niedrigeren Säurezahlen der Reaktionsmischung (z.B. < 2 mg KOH/g) zu beginnen, jedoch bedeutet dies verlängerte Reaktionszeiten und nur einen unwesentlich geringeren (Meth)Acrylsäureaustrag aus der Reaktionsmischung, so daß dies in der Praxis im allgemeinen nicht durchgeführt wird.

Das Abdestillieren des Kohlenwasserstoffes und die dabei weitergehende Umsetzung der Epoxidverbindung mit der (Meth)-Acrylsäure wird solange fortgeführt, bis die Reaktionsmischung eine Säurezahl < 2 mg KOH/g aufweist.

Bei dem Abdestillieren des Schleppmittels zu diesem Zeitpunkt findet im Gegensatz zum Abdestillieren des Schleppmittels direkt im Anschluß an die Veresterungsreaktion der (Meth)Acrylsäure mit der Komponente a keine störende Polymerisation der (Meth)Acrylsäure in der Dampfphase und dem Rückflußkühlsystem statt. Weiterhin ist der mit dem Abdestillieren des Schleppmittels verbundene (Meth)Acrylsäureaustrag sehr gering.

Schließlich sind die erhaltenen Reaktionsprodukte niedrigviskos und damit gut in Überzugszusammensetzungen verarbeitbar.

Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten strahlenhärtbaren Überzugsmittel enthalten neben diesen beschriebenen Polyester(meth)acrylaten im allgemeinen weitere, für den Einsatz in strahlenhärtbaren Überzugsmassen bekannte, copolymerisierbare Verbindungen, wie z.B. (Meth)Acrylsäureester, wie z.B. Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Propyl(meth)acrylat, Butyl(meth)acrylat, Isopropyl(meth)acrylat, Isobutyl(meth)acrylat, Pentyl(meth)acrylat, Isoamyl(meth)acrylat, Hexyl(meth)acrylat, Cyclohexyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat, Octyl(meth)acrylat, 3,5,5-Trimethylhexyl(meth)acrylat, Decyl(meth)acrylat, Dodecyl(meth)acrylat, Hexadecyl(meth)acrylat, Octadecyl(meth)acrylat, Octadecenyl(meth)acrylat sowie die entsprechenden Ester der Malein-, Fumar-, Tetrahydrophthal-, Croton-, Isocroton-, Vinylessig- und Itaconsäure. Bevorzugt eingesetzt werden Monomere mit mehr als 1 Doppelbindung pro Molekül, wie z.B. Ethylenglykoldiacrylat, Diethylenglykoldiacrylat, Propylenglykoldiacrylat, Trimethylenglykoldiacrylat, Neopentylglykoldiacrylat, 1,3-Butylendiacylat, 1,4-Butylendiacylat, 1,6-Hexamethylenglykoldiacrylat, 1,10-Decamethylenglykoldiacrylat, Trimethylolpropantriacylat, Pentaerythrittetraacylat und Pentaerythrittriacylat sowie die entsprechenden Methacrylate. Ganz besonders bevorzugt eingesetzt werden Trimethylolpropantriacylat, Acrylsäureester von propoxiliertem Trimethylolpropan und N-Vinylpyrrolidon.

Der Zusatz dieser monomeren, copolymerisierbaren Verbindungen (oft auch Reaktivverdünner genannt) ist aber nicht unbedingt erforderlich, da auch ohne Zusatz dieser Verbindungen das Eigenschaftsprofil der gehärteten Lackfilme nicht signifikant beeinträchtigt wird.

Die strahlenhärtbaren Überzugsmittel enthalten außerdem üblicherweise in strahlenhärtbaren Überzugsmitteln eingesetzte Photoinitiatoren, beispielsweise Benzophenone, Benzoin oder Benzoinether, ggf. zusammen mit einem Synergisten, wie z.B. Amine, Thioverbindungen mit α -ständigen C—H-Gruppen sowie Ether. Darüber hinaus können nicht mitvernetzende Lösungsmittel, wie z.B. aromatische Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Xylol oder Ester, wie z.B. Butylacetat, ggf. Extender, wie z.B. Talkum, Schwerspat, verschiedene Silikate, z.B. Aluminiumsilikate und Dolomit sowie ggf. Additive, wie z.B. Entschäumer, Verlaufsmittel und filmbildende Hilfsmittel, wie z.B. Cellulose-Derivate in üblichen Mengen enthalten sein. Die Überzugsmittel können durch Spritzen, Walzen, Fluten, Tauchen, Rakeln oder Streichen auf das Holz, den Holzwerkstoff oder das Papier aufgebracht werden. Die Hartung der Lackfilme erfolgt direkt nach dem Auftragen oder nach dem Verdunsten anwesender Lösungsmittel mittels UV- oder Elektronenstrahlen. Die Anlagen und Bedingungen für diese Härtungsmethoden sind aus der Literatur bekannt (vgl. z.B. R. Holmes, U.V. and E.B. Curing Formulations for Printing Inks, Coatings and Paints, SITA-Technology, Academic Press, London, United Kingdom 1984, Seiten 79—111) und

bedürfen keiner weiteren Beschreibung.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von Estern der Acryl- und/oder Methacrylsäure, bei dem

- 5 I) a) gesättigte, ggf. Ethergruppen enthaltende Polyester oder Polyether, die jeweils mindestens 2 freie Hydroxylgruppen pro Molekül enthalten und ein zahlmittleres Molekulargewicht zwischen 400 und 4000 aufweisen, mit
- b) Acrylsäure und/oder Methacrylsäure in Gegenwart eines sauren Veresterungskatalysators und mindestens eines Kohlenwasserstoffs, der mit Wasser ein Azeotrop bildet, unter azeotroper Entfernung des anfallenden Kondensationswassers bei erhöhter Temperatur verestert werden, wobei die Menge an eingesetzter Acryl- und/oder Methacrylsäure so gewählt wird, daß das Äquivalentverhältnis OH-Gruppen zu COOH-Gruppen zwischen 1,0 : 1,0 und 1,0 : 1,5, bevorzugt zwischen 1,0 : 1,0 und 1,0 : 1,1 liegt.
- 10 II) danach der Veresterungskatalysator neutralisiert wird,
- III) die restliche Acryl- und/oder Methacrylsäure mit einer der Säurezahl des Reaktionsgemisches aus (II) äquivalenten Menge
- 15 c) einer Epoxidverbindung mit mindestens zwei Epoxidgruppen pro Molekül

umgesetzt wird und das dadurch gekennzeichnet ist, daß

- 20 A) mit der destillativen Entfernung des als Schleppmittel eingesetzten Kohlenwasserstoffs begonnen wird, sobald die Reaktionsmischung der Stufe III eine Säurezahl zwischen 15 und 5 mg KOH/g, bevorzugt 10 mg KOH/g, aufweist und
- B) die Umsetzung der restlichen Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit der Epoxidverbindung solange fortgeführt wird, bis die Säurezahl der Reaktionsmischung < 2 mg KOH/g ist.

25 Zur näheren Beschreibung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird auf die Seiten 7 bis 13 dieser Beschreibung verwiesen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch die Verwendung der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polyester(meth)acrylate in strahlenhärtbaren Überzugsmassen, insbesondere die Verwendung in strahlenhärtbaren Überzugsmassen für die Beschichtung von Holz, Holzwerkstoffen und Papier.

30 Zur Beschreibung der übrigen Bestandteile dieser Überzugsmittel wird auf die Seiten 13 bis 15 dieser Beschreibung verwiesen.

Die Überzugsmittel können nach allen bekannten Verfahren, wie Spritzen, Walzen, Fluten, Tauchen, Rakeln oder Streichen auf das Substrat aufgebracht werden. Die Härtung der Lackfilme erfolgt direkt nach der Applikation oder nach dem Verdunsten anwesender Lösungsmittel mittels UV- oder Elektronenstrahlen.

35 Die Erfindung wird in den folgenden Beispielen näher erläutert. Alle Angaben über Teile und Prozentsätze sind Gewichtsangaben, falls nicht ausdrücklich etwas anderes festgestellt wird.

Herstellung eines Polyesterpolyols

40 685 Teile Ethylenglykol, 1660 Teile Triethylenglykol, 1270 Teile Trimethylolpropan, 1840 Teile Adipinsäure, 1860 Teile Phthalsäureanhydrid und 5 Teile Dibutylzinnoxid werden in einem temperierbaren, mit Rührer, Thermometer und Füllkörperkolonne ausgestatteten Reaktor eingewogen und langsam auf 160°C aufgeheizt. Das anfallende Reaktionswasser wird ausgekrist. Die Temperatur wird innerhalb von 4 h auf 220°C gesteigert und die Kondensationsreaktion bei dieser Temperatur fortgeführt, bis eine Säurezahl < 5 mg KOH/g erreicht ist. Das so hergestellte Polyesterpolyol weist eine Säurezahl von 4 mg KOH/g, eine OH-Zahl von 193 mg KOH/g und ein zahlenmittleres Molekulargewicht (M_n) von 965 auf. Die Viskosität einer 70%igen Lösung dieses Polyesterpolyols in Toluol beträgt bei 23°C 4 bis 5 dPas.

50 Beispiel 1

709 Teile einer 70%igen Lösung des oben hergestellten Polyesterpolyols in Toluol und 123 Teile Acrylsäure werden zusammen mit 1,7 Teilen p-Toluolsulfonsäure und 1,7 Teilen Hydrochinon in einem heizbaren, mit Rührer, Thermometer und Bründenrohr versehenen und mit einem Stickstoff/Luft-Gemisch durchspülten Reaktor unter azeotroper Entfernung des anfallenden Reaktionswassers solange auf 120°C erhitzt, bis die Säurezahl des Reaktionsgemisches 35 mg KOH/g beträgt (ca. 8 h). Dann wird auf 110° abgekühlt, der Veresterungskatalysator durch Zugabe von 0,8 Teilen Dimethylethanolamin neutralisiert und 94 Teile eines Epoxidharzes auf Basis Bisphenol A mit einem Epoxidäquivalentgewicht von 180–190 (z.B. Epikote 828® der Firma Shell Chemie) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird nun unter Rückfluß solange bei 110°C gehalten (ca. 13 h), bis die Säurezahl des Reaktionsgemisches 10 mg KOH/g beträgt. Nun wird bei 110°C das Toluol unter Vakuum abdestilliert und das Reaktionsgemisch anschließend noch solange bei 110°C gehalten, bis die Säurezahl des Reaktionsgemisches < 2 mg KOH/g beträgt (ca. 10 h). Das so erhaltene Reaktionsprodukt weist eine Säurezahl von 1,4 mg KOH/g, einen Festkörpergehalt von 97,6% (1 h bei 130°C), eine Viskosität (70%ig in Butylacetat) von 4,0 dPas bei 23°C auf. Bezogen auf die Summe an eingesetztem Epoxidharz liegen 10 Mol-% in Form eines Epoxid-Acrylsäure-Monoadduktes, < 1 Mol-% nicht umgesetztes Epoxid und die restliche Menge als Epoxid-Acrylsäure-Diaddukt vor.

Es wurde der Acrylsäureverlust über eine Bestimmung der Säurezahl des ausgekristen Reaktionswassers und des Schleppmittels in den einzelnen Verfahrensstufen untersucht. Bezogen auf die eingesetzte Acrylsäuremenge

DE 38 36 370 A1

ergab sich ein Acrylsäureverlust von 7,4 Gew.-% während der azeotropen Veresterung und von 0,9 Gew.-% während der Destillation.

Vergleichsbeispiel 1

Analog Beispiel 1 werden 709 Teile einer 70-%igen Lösung des oben beschriebenen Polyesterpolyols in Toluol und 123 Teile Acrylsäure zusammen mit 1,7 Teilen p-Toluolsulfonsäure und 1,7 Teilen Hydrochinon unter azeotroper Entfernung des anfallenden Reaktionswassers solange bei 120°C verestert, bis die Säurezahl des Reaktionsgemisches 35 mg KOH/g beträgt. Dann wird auf 110°C abgekühlt, der Veresterungskatalysator durch Zugabe von 0,8 Teilen Dimethylethanolamin neutralisiert und 94 Teilen des in Beispiel 1 eingesetzten Epoxidharzes (EEW = 180 – 190) zugesetzt.

Im Gegensatz zu Beispiel 1 wird aber nun unmittelbar nach Zugabe des Epoxidharzes das Schleppmittel im Vakuum bei 110°C innerhalb von 5,5 h abdestilliert. Danach wurde dann das Reaktionsgemisch weitere 10 h bei 110°C gehalten, bis die Säurezahl des Reaktionsgemisches < 2 mg KOH/g beträgt.

Das so erhaltene Reaktionsprodukt weist eine Säurezahl von 2 mg KOH/g, einen Festkörpergehalt von 98% (1 h, 130°C) und eine Viskosität (70%ig in Butylacetat) von 4,2 dPas bei 23°C auf.

Der Acrylsäureverlust, bezogen auf eingesetzte Acrylsäuremenge, beträgt 7,3 Gew.-% während der azeotropen Veresterung und 4,2 Gew.-% während der Destillation.

Vergleichsbeispiel 2

Analog Beispiel 1 werden 709 Teile einer 70%igen Lösung des oben beschriebenen Polyesterpolyols in Toluol und 123 Teile Acrylsäure zusammen mit 1,7 Teilen p-Toluolsulfonsäure und 1,7 Teilen Hydrochinon unter azeotroper Entfernung des anfallenden Reaktionswassers solange bei 120°C verestert, bis die Säurezahl des Reaktionsgemisches 35 mg KOH/g beträgt. Anschließend wird bei 120°C das Schleppmittel abdestilliert, bis die Säurezahl < 10 mg KOH/g und die Reinheit > 95% beträgt.

Das so erhaltene Reaktionsprodukt weist eine Säurezahl von 8,1 mg KOH/g, einen Festkörpergehalt von 95,7% (1 h, 130°C) und eine Viskosität (70%ig in Butylacetat) von 4,9 dPas bei 23°C auf.

Der auf die eingesetzte Acrylsäuremenge bezogene Acrylsäureverlust beträgt 7,2 Gew.-% während der azeotropen Veresterung und 14,9 Gew.-% während der Destillation.

Vergleichsbeispiel 3

1075 Teile des Epoxidharzes aus Beispiel 1 (EEW zwischen 180 und 190) und 376 Teile Acrylsäure werden zusammen mit 0,7 Teilen Chromoctoat AMC-II®, einem handelsüblichen Katalysator auf Basis Chrom (III)octoat der Firma Cordova Chemicals und 0,3 Teilen Hydrochinon in einem heizbaren, mit Rührer, Thermometer und Brüdenrohr versehenen Reaktor solange auf 115°C erhitzt, bis die SZ < 2 mg KOH/g ist (ca. 6 h). Das so erhaltene Produkt wird in Butylacetat angelöst. Das so erhaltene Produkt weist eine Säurezahl von 1,8 mg KOH/g, einen Festkörper von 80,0% (1 h, 130°C) und eine Viskosität (70%ig in Butylacetat) von 2,3 dPas bei 23°C auf.

Lackformulierungen

Es werden Beschichtungsmassen aus den Polyesteracrylaten des Beispiels 1 und der Vergleichsbeispiele 1, 2 und 3 formuliert

	Beispiel-Nr.						
	A	B	C	D	E	F	G
Polyesteracrylat Beispiel 1	47,0	—	—	—	75,0	—	—
Vergleichsbeispiel 1	—	47,0	—	—	—	—	—
Vergleichsbeispiel 2	—	—	47,0	—	—	75,0	—
Vergleichsbeispiel 3	—	—	—	58,75	—	—	75,0
Monomer (TMPTA)	10,0	10,0	10,0	10,0	—	—	—
Momomer (NVP)	5,0	5,0	5,0	5,0	—	—	—
Photoinitiator	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Butylacetat	10,0	10,0	10,0	—	22,0	22,0	22,0
Xylol	10,0	10,0	10,0	8,25	—	—	—

TMPTA = Trimethylolpropantriacyrat

NVP = N-Vinylpyrrolidon

Photoinitiator = 1-Hydroxycyclohexylacetophonon

Prüfung der Lackeigenschaften

Die Beispiele A, B, C und D werden auf mit Polyvinylalkohol- und Polyacrylat-Dispersionen grundierten und

DE 38 36 370 A1

gebeizten Mahagonibrettern aufgewalzt (ca. 30 g/m²). Die beschichteten Bretter werden nach 1 min. Abdunstzeit in einem Abstand von 20 cm an einer Quecksilbermitteldrucklampe mit einer Leistung von 80 W/cm mit einer Geschwindigkeit von 5 m/s unter Luftzutritt bestrahlt.

Alle Beispiele ergaben Beschichtungen mit gutem Füllvermögen, guter Schleifbarkeit, geringer Polierempfindlichkeit und Porenvergrauung.

Die Haftung auf dem Holz wurde geprüft, indem ein Tesafilm-Streifen auf den Lackfilm gepreßt und nach 4 Tagen abgerissen wurde. Die Fläche des dabei vom Träger entfernten Lackfilms wurde ermittelt und das Ergebnis benotet (0: 100%, 1-90%, ... 5: > 20% unbeschädigte Lackoberfläche). Die angegebenen Werte sind Mittelwerte aus jeweils 4 Prüfungen mit 3 Brettern.

	Beispiel-Nr.			
	A	B	C	D
Ergebnis d. Haftungsprüfung	0-1	0-1	4-5	0

Die Beispiele E, F und G wurden auf Glasplatten aufgezogen (Naßfilmstärke 40 µm) und analog zu den Beispielen A bis D unter den dort angegebenen Bedingungen mittels UV-Strahlung gehärtet. Nach 20stündiger Lagerung bei Raumtemperatur wurden die Pendelhärte nach König (DIN-Norm 53 157) und die Bleistifthärte der erhaltenen Lackfilme bestimmt.

	Beispiel-Nr.		
	E	F	G
Pendelhärte (s)	30	38	195
Bleistifthärte	B-	B	HB

Die Beispiele zeigen, daß die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Beschichtungen eine sehr gute Haftung auf dem Untergrund (Holz) aufweisen und daß sich die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen gehärteten Lackfilme gleichzeitig durch eine hohe Elastizität auszeichnen.

So führen zwar strahlenhärtbare Holzlacke auf Basis von Epoxiacrylaten (Vergleichsbeispiel 3) zu Filmen mit ebenfalls guter Haftung, jedoch sind die erhaltenen Filme sehr spröde, so daß sie praktisch nur in einem sehr stark begrenzten Umfang einsetzbar sind.

Andererseits führen strahlenhärtbare Holzlacke auf Basis von Polyesteracrylaten, die keine Epoxyacrylate enthalten (Vergleichsbeispiel 2) zu Filmen mit außerordentlich schlechter Haftung auf dem Holzuntergrund. Es ist daher überraschend, daß die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen gehärteten Lackfilme gleichzeitig sowohl eine sehr gute Haftung als auch eine hohe Elastizität auszeichnen. Weiterhin zeigen die Beispiele, daß durch das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung der Polyester(meth)acrylate der Acrylsäureverlust während des Abdestillierens des Schleppmittels deutlich verringert ist im Vergleich mit Verfahren, bei denen das Schleppmittel direkt nach Zugabe des Epoxidharzes (Vergleichsbeispiel 1) oder direkt im Anschluß an die Veresterungsreaktion (Polyester plus Acrylsäure) erfolgt (Vergleichsbeispiel 2).

Patentansprüche

1. Verfahren zum Beschichten von Holz, Holzwerkstoffen und Papier, bei dem

- A) eine strahlenhärtbare Überzugsmasse, die als filmbildende Komponente Polyesteracrylate und/oder Polyestermethacrylate sowie ggf. copolymerisierbare Verbindungen, Photoinitiatoren, ggf. zusammen mit einem Synergisten, ggf. Lösemittel sowie ggf. Hilfs- und Zusatzstoffe enthält, aufgebracht wird und
- B) die Überzugsmasse mittels UV- oder Elektronenstrahlen gehärtet wird,

dadurch gekennzeichnet, daß die als filmbildende Komponente eingesetzten Polyesteracrylate und/oder Polyestermethacrylate herstellbar sind, indem

- a) gesättigte, ggf. Ethergruppen enthaltende Polyester oder Polyether, die jeweils mindestens 2 freie Hydroxylgruppen pro Molekül enthalten und ein zahlenmittleres Molekulargewicht zwischen 400 und 4000 aufweisen, mit
- b) Acrylsäure und/oder Methacrylsäure in Gegenwart eines sauren Veresterungskatalysators und mindestens eines Kohlenwasserstoffs, der mit Wasser ein Azeotrop bildet, unter azeotroper Entfernung des anfallenden Kondensationswasser bei erhöhter Temperatur verestert worden sind, wobei die Mengen an eingesetzter Acryl- und/oder Methacrylsäure so gewählt wird, daß das Äquivalentverhältnis OH-Gruppen zu COOH-Gruppen zwischen 1,0 : 1,0 und 1,0 : 1,5, bevorzugt zwischen 1,0 : 1,0 und 1,0 : 1,1, liegt
- II) danach der Veresterungskatalysator neutralisiert worden ist,
- III) die restliche Acryl- und/oder Methacrylsäure mit einer der Säurezahl des Reaktionsgemisches aus (II) äquivalenten Menge
- c) einer Epoxidverbindung mit mindestens zwei Epoxidgruppen pro Molekül

- bis zu einer Säurezahl < 2 mg KOH/g der Reaktionsmischung umgesetzt worden ist und
 IV) mit der destillativen Entfernung des als Schleppmittel eingesetzten Kohlenwasserstoffs begonnen wurde, sobald die Reaktionsmischung der Stufe III eine Säurezahl zwischen 15 und 5 mg KOH/g, bevorzugt 10 mg KOH/g, aufwies.
2. Verfahren zur Herstellung von Estern der Acryl- und/oder Methacrylsäure, bei dem 5
- I) a) gesättigte, ggf. Ethergruppen enthaltende Polyester oder Polyether, die jeweils mindestens 2 freie Hydroxylgruppen pro Molekül enthalten und ein zahlenmittleres Molekulargewicht zwischen 400 und 4000 aufweisen, mit
- b) Acrylsäure und/oder Methacrylsäure in Gegenwart eines sauren Veresterungskatalysators und mindestens eines Kohlenwasserstoffs, der mit Wasser ein Azeotrop bildet, unter azeotroper Entfernung des anfallenden Kondensationswassers bei erhöhter Temperatur verestert worden sind, wobei die Menge an eingesetzter Acryl- und/oder Methacrylsäure so gewählt wird, daß das Äquivalentverhältnis OH-Gruppen zu COOH-Gruppen zwischen 1,0 : 1,0 und 1,0 : 1,5, bevorzugt zwischen 1,0 : 1,0 und 1,0 : 1,1, liegt 10
- II) danach der Veresterungskatalysator neutralisiert worden ist, 15
- III) die restliche Acryl- und/oder Methacrylsäure mit einer der Säurezahl des Reaktionsgemisches aus (II) äquivalenten Menge
- c) einer Epoxidverbindung mit mindestens zwei Epoxidgruppen pro Molekül
- umgesetzt wird, dadurch gekennzeichnet, daß
- A) mit der destillativen Entfernung des als Schleppmittel eingesetzten Kohlenwasserstoffs begonnen wird, sobald die Reaktionsmischung der Stufe III eine Säurezahl zwischen 15 und 5 mg KOH/g, bevorzugt 10 mg KOH/g, aufweist und 20
- B) die Umsetzung der restlichen Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit der Epoxidverbindung solange fortgeführt wird, bis die Säurezahl der Reaktionsmischung < 2 mg KOH/g ist.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Veresterungsreaktion der (Meth)-Acrylsäure mit der hydroxylgruppenhaltigen Komponente a bei Temperaturen zwischen 110 und 130°C durchgeführt wird. 25
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als gesättigte, gegebenenfalls Ethergruppen enthaltende Polyester oder Polyether solche verwendet, die eine OH-Funktionalität zwischen 2 und 3,5 aufweisen. 30
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge an eingesetzter Acrylsäure und/oder Methacrylsäure so gewählt wird, daß das Äquivalentverhältnis OH-Gruppen zu COOH-Gruppen 1,0 : 1,0 beträgt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Veresterungsreaktion I bis zu einem Umsatz von 65 bis 85 Mol-% der eingesetzten Menge der OH-Gruppen der hydroxylgruppenhaltigen Komponente a fortgeführt wird. 35
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß zur Neutralisation des Veresterungskatalysators Hydroxyalkylgruppen enthaltende tertiäre aliphatische Amine verwendet werden.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente c Epoxidverbindungen auf Basis Bisphenol A eingesetzt werden. 40
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente c Diglycidylether multifunktionaler Alkohole eingesetzt werden.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Umsetzungsprodukt der restlichen Acrylsäure oder Methacrylsäure mit der Epoxidverbindung in einer Menge von 10 bis 20 Gew.-% der Gesamtmenge des Veresterungsproduktgemisches erhalten wird. 45
11. Verwendung der nach einem der Verfahren gemäß Anspruch 2 bis 10 hergestellten Produkte in strahlungshärtbaren Überzugsmassen.
12. Verwendung der nach einem der Verfahren gemäß Anspruch 2 bis 10 hergestellten Produkte in strahlungshärtbaren Überzugsmassen für die Beschichtung von Holz, Holzwerkstoffen und Papier. 50

55

60

65

— Leerseite —

DE 3,836,370 A1

Job No.: 1505-97326

Ref.: DE3836370

Translated from German by the Ralph McElroy Translation Company
910 West Avenue, Austin, Texas 78701 USA

FEDERAL REPUBLIC OF GERMANY
GERMAN PATENT OFFICE
PATENT NO. 38 36 370 A1

Int. Cl.⁵: C 08 G 63/91
C 08 G 65/32
C 08 G 65/48
C 08 G 63/90
C 08 G 65/30
C 09 D 167/07
C 09 D 171/00
B 05 D 7/08
B 05 D 7/26
B 05 D 3/06
D 21 H 19/16
//C 08 J 3/28
(C 08 J 3/24
C 08 L 67:07)

Filing No.: P 38 36 370.4
Filing Date: October 26, 1988
Publication Date: May 17, 1990

METHOD FOR COATING WOOD, WOOD PRODUCTS AND PAPER

Inventors: Dr. Horst Hintze
4400 Münster, DE

Manfred Dangschat
4406 Drensteinfurt, DE

Dr. Jürgen Sadlowski
4400 Münster, DE

Karl-Dieter Depping
4400 Münster, DE

Applicant: BASF Paints + Dyes AG
4400 Münster, DE

Petition for examination has been submitted in accordance with § 44 of the patent law.

[Abstract]

The invention concerns a method for coating wood, wood products and paper in which a radiation-hardenable coating compound is applied and hardened by means of UV or electron radiation.

The film-forming components that are used in the coating compounds are polyester acrylates and/or polyester methacrylates that can be produced by esterifying polyesters or polyethers that have at least two free hydroxyl groups per molecule and have number-average molecular weights between 400 and 4000, with 100-150 mol%, with respect to the OH groups of the polyester or polyether, acrylic acid and/or methacrylic acid under acid catalysis conditions with azeotropic removal of the reaction water. After neutralizing the esterification catalyst the residual acrylic or methacrylic acid an epoxide compound having at least two epoxide groups per molecule. Then the entraining agent is distilled out along with the residual acrylic or methacrylic acid.

In addition, an object of the invention is a method for producing the polyester (meth)acrylates and the use of these polyester (meth)acrylates in radiation-hardenable coating compounds.

Description

This invention concerns a method for coating wood, wood products and paper in which

A) a radiation hardenable coating compound that contains as film forming component, polyester acrylates and/or polyester methacrylates and, optionally, copolymerizable compounds, photoinitiators, optionally together with a synergist, optionally solvents and optionally auxiliary substances and additives, is applied and

B) the coating compound is hardened by means of UV or electron radiation.

In addition, an object of this invention is a method for producing the polyester acrylates or polyester methacrylates and the use of the (meth)acrylic acid esters to produce radiation-hardenable coating compounds, in particular for the coating of wood, wood products and paper.

The coating of wood, wood products and paper with radiation-hardenable coating compounds based on polyester (meth)acrylates is already known.

However, traditional coating systems based on (meth)acrylic acid esters of hydroxy-functional polyesters—as are described, for example, by C. B. Rybny et al., *Journal of Paint Technology* 46 (596), 60 (1974)—have the crucial disadvantage of insufficient adhesion of the hardened coating film to the wood, wood product or paper.

In addition, wood coatings based on epoxy ester acrylates that have good adhesion properties, but have the disadvantage of higher raw material costs and in particular the

disadvantage of high brittleness of the coating films are known (see, for example, W. J. Morris: Comparison of Acrylated Oligomers in Wood Finishes, *J. Coat. Techn.* 56 (715), 49-56 (1984) and G. W. Gruber in: S. P. Pappas, *UV Curing: Science and Technology*, Technology Marketing Corporation, Stamford, USA, 1978, pp. 172-184).

Additional problems in the coating of wood with coating compounds based on polyester (meth)acrylates arise in the preparation of the (meth)acrylic acid esters. The removal of unreacted acrylic acid from the reaction mixture presents difficulties. For example, complicated washing operations are necessary in this regard, as are described, for example, in DE-AS [Auslegeschrift Patent Application] 20 03 579. Another possibility is, as described in EP-B 2 866, to remove (meth)acrylic acid residues by vacuum distillation.

In addition to that, according to the teaching of EP-A 54 105 there is the possibility of converting the acrylic acid remaining after the esterification step and removal of the entrainment agent by using an amount of a mono- or diepoxide compound equivalent to the amount of acid while using triphenylphosphine as catalyst. However, since with this method the acrylic acid for one thing is used in a deficient amount (a maximum of 90 mol% with respect to the hydroxyl groups of the polyester) and for another is only partially reacted in this first step, one must use polyester polyols with a very high number of hydroxyl groups, which results in high viscosities both for the starting polyester and the polyester acrylate produced from it. Another disadvantage of this method is that the first esterification step is initially carried out only under reflux, due to which there are long reaction times with only moderate conversions (back reaction).

In addition, a method for producing (meth)acrylic acid esters in which at first hydroxyl group containing polyesters or polyethers are esterified with a 1.0 to 1.5fold excess of (meth)acrylic acid up to high conversions (>85%) under azeotropic removal of the reaction water and acid catalysis is known from DE-OS [Offenlegungsschrift Patent Application] 33 16 593. Then the entrainment agent is removed by distillation and after neutralization of the esterification catalyst the residual (meth)acrylic acid is reacted with an equivalent amount of an epoxide compound in the presence of a catalyst. The high loss of (meth)acrylic acid that occurs in the removal of the entrainment agent directly after the esterification reaction is disadvantageous with this method. Thus, at a temperature of 120°C up to 35 wt% of the acrylic acid that is used can leave the reactor together with the entrainment agent and no longer be available for reaction with the epoxide compound. At the same time the high acrylic acid discharge from the reactor constitutes an increased danger of undesired polymerization of the acrylic acid in the vapor phase or in the vapor system and necessitates costly disposal of the entrainment agent that is contaminated with (meth)acrylic acid.

This invention was thus based on the task of making available a method for coating wood, wood products and paper in which the resulting hardened coating films have, in particular,

very good adhesion to the wood or wood product or paper. In addition, the resulting films should have brittleness that is as low as possible and good filling capacity, good abrasability, low sensitivity to polishing and low pore graying.

In addition, the technological and economic advantages noted above are to be avoided in the production of the polyester (meth)acrylates that are used as film forming component in the coating compounds of the method in accordance with the invention. Thus, in particular the educts are to be utilized better, the reaction times are to be short and the environmental stress due to the distilled acrylic acid is to be reduced by comparison with the traditional production methods.

Surprisingly, this task is solved by a method for coating wood, wood products and paper in which

A) a radiation hardenable coating compound that, contains as film forming component, polyester acrylates and/or polyester methacrylates and, optionally, copolymerizable compounds, photoinitiators, optionally together with a synergist, optionally solvents and optionally auxiliary substances and additives, is applied and

B) the coating compound is hardened by means of UV or electron radiation, and which is characterized by the fact that the polyester acrylates and/or polyester methacrylates that are used as film forming component can be produced by

I) a) esterification of saturated, optionally ether group containing polyesters or polyethers that contain in each case at least 2 free hydroxyl groups per molecule and have a number average molecular weight between 400 and 4000 with

b) acrylic acid and/or methacrylic acid in the presence of an acid esterification catalyst and at least one hydrocarbon that forms an azeotrope with water, under azeotropic removal of the condensation water that forms at elevated temperature, where the amount of acrylic and/or methacrylic acid that is used is chosen so that the equivalent ratio of OH groups to COOH groups is between 1.0:1.0 and 1.0:1.5, preferably between 1.0:1.0 and 1.0:1.1,

II) then the esterification catalyst is neutralized,

III) the residual acrylic acid and/or methacrylic acid is reacted with an equivalent amount of

c) of an epoxide compound with at least two epoxide groups per molecule that is equivalent to the acid number of the reaction mixture from (II)

to an acid number ≤ 2 mg KOH/g of reaction mixture and

IV) the removal of the hydrocarbon used as entrainment agent by distillation is begun as soon as the reaction mixture of step III has an acid number between 15 and 5 mg KOH/g, preferably 10 mg KOH/g.

The advantages achieved through the invention are essentially to be seen in the fact that the coating films obtained by the method in accordance with the invention have very good adhesion to the substrate (wood, wood product, paper) and good elasticity. With the large number of known methods for producing polyester acrylates and methacrylates it was surprising and in no way foreseeable that the polyester acrylates and/or polyester methacrylates produced by this particular new method, when used as film forming component in radiation hardenable coating compounds for the coating of wood, wood products or paper, would lead to coatings with such excellent properties.

Another advantage in the preparation of the polyester (meth)acrylates in accordance with the invention lies in the fact that, compared to the methods of the prior art, clearly less acrylic acid is distilled out together with the entraining agent and has to be disposed of. In this way a higher utilization of the acrylic acid results, and the problems connected with the polymerization of the acrylic acid occurring in the vapor phase or in the evaporation system were remedied. In addition, the method in accordance with the invention guarantees high conversion of the (meth)acrylic acid with the polyester or polyether in short reaction times without having to use polyester polyols or polyether polyols with a very high number of hydroxyl groups. Finally, the polyester acrylates produced in this way are characterized by low viscosity.

The method in accordance with the invention will now be illustrated in more detail below.

First a radiation hardenable coating compound that contains polyester acrylates and/or polyester methacrylates as film forming component is applied. These polyester (meth)acrylates and the components that are used with them are produced as follows:

Saturated, optionally ether group containing polyesters or polyethers that contain at least two free hydroxyl groups per molecule and have number average molecular weights (M_n) between 400 and 4000, preferably between 450 and 2000, are used in step 1 as hydroxyl group containing component.

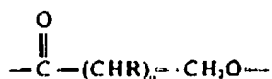
Such hydroxyl group containing polyesters can be produced by esterification of dicarboxylic acids with diols and triols by well-known methods (see, for example, P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 58, 1877 (1936); and J. Am. Chem. Soc. 63, 3083 (1953)). The reaction can be carried out in substance or in the presence of an entrainment agent. Besides this one-step standard polyesterification, the polyester polyols can also be produced by a two-step reaction procedure by first producing a linear polyester with terminal carboxyl groups, which in the second step is reacted with an amount of a polyol, preferably a triol, such that the polyester has the desired number of hydroxyl groups.

The starting substances for such hydroxyl group containing polyesters (= polyester polyols) are well known to the specialist. Thus, dicarboxylic acids, for example, phthalic acid,

isophthalic acid, terephthalic acid, hexahydrophthalic acid, succinic acid, glutaric acid, adipic acid, pimelic acid, suberic acid, azelaic acid and sebacic acid, their isomers and esterifiable derivatives such as the anhydrides or dialkyl esters of the said acids, are suitable for this reaction. One may mention as examples of suitable diols alkylene glycols, for example, ethylene glycol, 1,2- and 1,3-propylene glycol, 1,4-butanediol, 1,2-pentanediol, neopentyl glycol, 1,6-hexanediol, 2-methyl-1,5-pentanediol, 2-ethyl-1,4-butanediol and dimethylolcyclohexane. Suitable triols are, for example, glycerol, trimethylolethane, trimethylolpropane and trimethylolbutane. Suitable higher polyols are, for example, pentaerythritol, di(trimethylolpropane), di(pentaerythritol) and sorbitol. Other diols or polyols that are suitable for preparation of the polyesters are the alkoxyated derivatives that can be obtained through the reaction of the said alcohols with ethylene or propylene oxide.

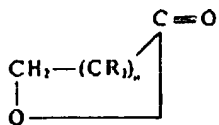
Polycaprolactonediacols and triols can also be used in the method in accordance with the invention. These products are obtained, for example, by the reaction of an ϵ -caprolactam with a diol. Such products are described in US Patent 31 69 945.

The polylactone polyols that are obtained by this reaction are characterized by the presence of a terminal hydroxyl group and by polyester repeating segments that derive from the lactone. These repeating molecular segments can correspond to the formula



in which n is preferably 4-6 and the substituent is hydrogen, an alkyl residue, a cycloalkyl residue or an alkoxy residue, where no substituent contains more than 12 carbon atoms and the total number of carbon atoms in the substituent in the lactone ring does not exceed 12.

The lactone used as starting material can be any lactone or any combination of lactones, where this lactone should contain at least 6 carbon atoms in the ring, for example 6-8 carbon atoms, and where at least two hydrogen substituents should be present at the carbon atom that is bonded to the oxygen group of the ring. The lactone that is used as starting material can be represented by the following general formula,



in which n and R have the meaning that was already given. The lactones that are preferred for the preparation of the polyester diols in this invention are the caprolactones in which n has a value of 4. The most preferred lactone is the unsubstituted ϵ -caprolactam, in which n has the value of 4 and all R substituents are hydrogen. This lactone is especially preferred, since it is available in large quantities and yields coatings with excellent properties. In addition, various other lactones can be used individually or in combination.

Examples of aliphatic diols that are suitable for the reaction with the lactone are the diols that were already listed above for the reaction with carboxylic acids.

The hydroxyl group containing polyethers that can be used in the method in accordance with the invention (= polyether polyols) can be obtained by the reaction of dihydric and/or polyhydric alcohols with various amounts of ethylene oxide and/or propylene oxide by well known methods (see, for example, Houben-Weyl, Volume XIV, 2, Macromolecular substances [in German] II, (1963)).

The polymerization products of tetrahydrofuran or butylenes oxide can also be used. The number average molecular weight of the polyether polyols that are used as component a lies between 400 and 4000, preferably between 450 and 2000. Polyesters or polyethers that have OH functionality between 2 and 3.5 are preferably used as component a.

The described hydroxyl group containing polyesters or polyethers are reacted in the first step of the production process with acrylic acid and/or methacrylic acid (component b). The amount of (meth)acrylic acid that is used is chosen so that the equivalent ratio of OH groups of component a to COOH groups of component b is between 1.0:1.0 and 1.0:1.5, preferably 1.0:1.0 up to 1.0:1.1, and really especially preferably 1.0:1.0. The amount of (meth)acrylic acid that is used is affected by a number of factors. For instance the amount of epoxide compounds that is necessary to bind the (meth)acrylic acid that is still unreacted after the esterification will of course, be the greater, the greater the excess of (meth)acrylic acid is in reference to the OH groups of component a. However, the higher the amount of epoxide compound that is used, the higher the raw material costs on the one hand, but the better the application properties of the polyester acrylates in the radiation hardenable coating agents will be, on the other hand. For example, the adhesion of coatings produced by the method in accordance with the invention to wood, wood products or paper will be the better, the higher the amount of epoxide adduct is.

The esterification of the (meth)acrylic acid with the OH groups of the polyester or polyether takes place in the presence of an acid esterification catalyst such as sulfuric acid and p-toluenesulfonic acid, and in the presence of an entraining agent to remove the reaction water that forms from circulation. Hydrocarbons that react with the reaction water but not with the raw materials that are used to form a minimum azeotrope are suitable as entraining agents. Examples of suitable hydrocarbons are alkanes, cycloalkanes like n-hexane, n-heptane and cyclohexane,

aromatics like benzene, toluene and the xylene isomers, the so-called special boiling point gasolines, which have boiling ranges between 70 and 140°C, and commercial hydrocarbon mixtures such as petroleum ethers, petroleum spirits or ligroin. The temperature at which this esterification reaction is usually carried out lies between 60 and 140°C, preferably between 110 and 130°C. At lower temperatures the reaction rate is too low, among other things, while at higher temperatures there is the danger of polymerization of the (meth)acrylic acid and possibly gelation of the reaction mixture.

To avoid premature polymerization the esterification of the hydroxyl groups of the polyol with the unsaturated acid is expediently carried out in the presence of small amounts of inhibitors. These are the conventional compounds that are used to inhibit a thermal polymerization, for example those of the type of hydroquinone, hydroquinone monoalkyl ethers, 2,6-di-*t*-butylphenol, *N*-nitrosoamines, phenothiazines, or phosphorous acid esters. They are generally used in amounts from 0.001 to 2.0%, preferably in amounts from 0.005 to 0.5%, with respect to the sum of polyol and (meth)acrylic acid.

The esterification reaction is carried out up to a conversion of at least 65 mol%, preferably 65-85 mol%, of the amount of OH groups of the hydroxyl group containing component a. After that the esterification catalyst is neutralized in an appropriate way, for example by adding tertiary amines or alkali hydroxides, preferably hydroxyalkyl group-containing tertiary aliphatic amines. Finally, the reaction mixture is reacted with an epoxide compound to remove the residual unreacted (meth)acrylic acid. The amount of epoxide compound is chosen so that the equivalent ratio of carboxyl groups from the unreacted (meth)acrylic acid to the epoxide groups of component c is 1:1. The amount of component c that is needed for this is determined by determining the acid number of the reaction mixture step I (esterification of (meth)acrylic acid with component a).

Possibilities as epoxide compounds with at least two, preferably three epoxide groups per molecule are, for example, epoxidated olefins, glycidyl esters of saturated or unsaturated carboxylic acids or glycidyl ethers of aliphatic or aromatic polyols. Epoxide compounds with an average of two epoxy groups per molecule are preferred. There are many such products that are commercially available. Especially preferred are polyglycidyl compounds of bisphenol A type and glycidyl ethers of polyfunctional alcohols, for example, butanediol, glycerol and pentaerythritol. Examples of such polyepoxide compounds based on bisphenol A are ®Epikote 812 (epoxide value about 0.67) and ®Epikote 828 (epoxide value about 0.53) and ®Epikote 162 (epoxide value about 0.61) of the Shell Company.

Thioethers such as thiodiglycol, dimethyl sulfide, diethyl sulfide and the like, quaternary ammonium salts, tertiary amines, triphenylphosphine, etc., are used for catalysis of the carboxy/epoxy reaction. Catalysis with nitrogen-containing compounds such as tert-amines or

Lewis bases of the type of thiodiglycol proved to be particularly advantageous with a view to good storage stability of the reaction products obtained in this way.

This reaction of the residual (meth)acrylic acid with the epoxide compound in general takes place at 90-130°C, preferably 100-110°C.

As soon as the reaction mixture has an acid number between 15 and 5 mg KOH/g, preferably 10 mg KOH/g, the hydrocarbon that is used as the entraining agent and that is still in the reaction mixture is removed from the reaction mixture by distillation, optionally at reduced pressure. It is in principle possible not to begin the removal of the hydrocarbon until even lower reaction mixture acid numbers (for example, <2 mg KOH/g) have been reached, but this means longer reaction times and only a negligibly lower (meth)acrylic acid discharge from the reaction mixture, so that in practice this is generally not carried out.

The removal of the hydrocarbon by distillation and the further reaction of the epoxide compound with the (meth)acrylic acid is continued until the reaction mixture has an acid number <2 mg KOH/g.

With the distillation of the entraining agent at this time in contrast to distillation of the entraining agent directly after the reaction of esterification of the (meth)acrylic acid with component a there does not occur any troublesome polymerization of the (meth)acrylic acid in the vapor phase and in the reflux cooling system. In addition, the discharge of (meth)acrylic acid linked with the distillation of the entraining agent is very low.

Finally, the resulting reaction products have very low viscosity and with that are readily processable to coating compositions.

The radiation hardenable coating agents used in the method in accordance with the invention in general contain, besides these described polyester (meth)acrylates, other copolymerizable compounds that are known for use in radiation hardenable coating compounds such as (meth)acrylic acid esters like methyl (meth)acrylate, ethyl (meth)acrylate, propyl (meth)acrylate, butyl (meth)acrylate, isopropyl (meth)acrylate, isobutyl (meth)acrylate, pentyl (meth)acrylate, isoamyl (meth)acrylate, hexyl (meth)acrylate, cyclohexyl (meth)acrylate, 2-ethylhexyl (meth)acrylate, octyl (meth)acrylate, 3,5,5-trimethylhexyl (meth)acrylate, decyl (meth)acrylate, dodecyl (meth)acrylate, hexadecyl (meth)acrylate, octadecyl (meth)acrylate, octadecenyl (meth)acrylate and the corresponding esters of maleic, fumaric, tetrahydrophthalic, crotonic, isocrotonic, vinylacetic and itaconic acids. Monomers with more than one double bond per molecule are preferably used, for example ethylene glycol diacrylate, diethylene glycol diacrylate, propylene glycol diacrylate, trimethylene glycol diacrylate, neopentyl glycol diacrylate, 1,3-butylene diacrylate, 1,4-butylene diacrylate, 1,6-hexamethylene glycol diacrylate, 1,10-decamethylene glycol diacrylate, trimethylolpropane triacrylate, pentaerythritol tetraacrylate and pentaerythritol triacrylate as well as the corresponding methacrylates. Really

especially preferred are trimethylolpropane triacrylate, acrylic acid esters or propoxylated trimethylolpropane and N-vinylpyrrolidone.

The addition of these monomer, copolymerizable compounds (often also called reactive diluents) is, however, not unconditionally necessary, since even without the addition of these compounds the profile of properties of the hardened coating films will not be adversely affected significantly.

The radiation hardenable coating agents in addition contain the photoinitiators that are usually used in radiation hardenable coating agents, for example, benzophenones, benzoin ethers, optionally together with, for example amines, thio compounds with C-H groups in α position, and ethers. In addition, they can also contain noncrosslinking solvents such as aromatic hydrocarbons like xylene or esters like butyl acetate, optionally extenders such as talcum, feldspar, various silicates, for example aluminum silicates, and dolomites, and optionally additives such as defoaming agents, flow control agents and film-forming agents, for example cellulose derivatives, in the usual amounts. The coating agents can be applied to the wood, wood product or paper by spraying, rolling, flooding, immersion, spreading or brushing. Hardening of the coating films takes place directly after application or after evaporation of solvents that are present, by means of UV or electron radiation. The facilities and conditions for these hardening methods are known from the literature (see, for example, R. Holmes, U.V. and E.B. Curing Formulations for Printing Inks, Coatings and Paints, SITA Technology, Academic Press, London, United Kingdom 1984, pp. 79-111) and do not require further description.

An object of this invention is furthermore a method for producing esters of acrylic and/or methacrylic acid in which

I) a) saturated, optionally ether group-containing polyesters or polyethers that each contain at least 2 free hydroxyl groups per molecule and have a number average molecular weight between 400 and 4000 are esterified with

b) acrylic acid and/or methacrylic acid in the presence of an acid esterification catalyst and at least one hydrocarbon that forms an azeotrope with water, with azeotropic removal of the accumulating condensation water at elevated temperature, where the amount of acrylic and/or methacrylic acid that is used is chosen so that the equivalent ratio of OH groups to COOH groups lies between 1.0:1.0 and 1.0:1.5, preferably between 1.0:1.0 and 1.0:1.1,

II) then the esterification catalyst is neutralized,

III) the residual acrylic and/or methacrylic acid is reacted with an amount, equivalent to the acid number of the reaction mixture from (II), of

c) an epoxide compound with at least two epoxide groups per molecule

and which is characterized by the fact that

to an acid number ≤ 2 mg KOH/g of reaction mixture and

A) the removal of the hydrocarbon used as entraining agent by distillation is begun as soon as the reaction mixture of step III has an acid number between 15 and 5 mg KOH/g, preferably 10 mg KOH/g, and

B) the reaction of the residual acrylic acid and/or methacrylic acid with the epoxide compound is continued until the acid number of the reaction mixture is <2 mg KOH/g.

For a more detailed description of the method in accordance with the invention reference is made to pp. 7-13 of this description.

The object of this invention is also the use of the polyester (meth)acrylates prepared by the method in accordance with the invention in radiation hardenable coating compounds, in particular the use of radiation hardenable coating compounds for the coating of wood, wood products and paper.

For a description of the other components of these coating agents reference is made to pp. 13-15 of this description.

The coating agents can be applied to the substrate by all of the known methods such as spraying, rolling, flooding, immersion, spreading or brushing. The hardening of the coating films takes place directly after application or after evaporation of solvents that are present, by means of UV or electron radiation.

The invention is illustrated in more detail in the following examples. All data concerning parts and percentages are data in reference to weight, unless otherwise expressly stated.

Preparation of a polyester polyol

685 parts ethylene glycol, 1660 parts triethylene glycol, 1270 parts trimethylolpropane, 1840 parts adipic acid, 1860 parts phthalic anhydride and 5 parts dibutyltin oxide are weighed out in a temperature-controllable reactor that is equipped with a stirrer, thermometer and packed column and slowly heated to 160°C. The reaction water that forms is removed from circulation. The temperature is increased to 220°C over 4 h and the condensation reaction is continued at this temperature until an acid number <5 mg KOH/g is reached. The resulting polyester polyol has an acid number of 4 mg KOH/g, an OH number of 193 mg KOH/g and a number average molecular weight (M_n) of 965. The viscosity of a 70% solution of this polyester polyol in toluene is 4-5 dPa·sec at 23°C.

Example 1

709 parts of a 70% solution of the polyester prepared above, in toluene, and 123 parts acrylic acid are heated to 120°C together with 1.7 parts p-toluenesulfonic acid and 1.7 parts hydroquinone in a heatable reactor that is provided with a stirrer, thermometer and vapor tube and that is flushed with a nitrogen/air mixture, with azeotropic removal of the reaction water that

forms until the acid number of the reaction mixture is 35 mg KOH/g (about 8 h). Then the esterification catalyst, is cooled to 110°C, neutralized by the addition of 0.8 part dimethylethanolamine, and 94 parts of an epoxide resin based on bisphenol A with an epoxide equivalent weight of 180-190 (for example, Epikote 828®, Shell Chemistry) is added. The reaction mixture is now held at 110°C under reflux until (about 13 h) the acid number of the reaction mixture is 10 mg KOH/g. Now the toluene is distilled out under a vacuum at 110°C and the reaction mixture is then held at 110°C until the acid number of the reaction mixture is <2 mg KOH/g (about 10 h). The resulting reaction product has an acid number of 1.4 mg KOH/g, a solids content of 97.6% (1 h at 130°C), a viscosity (70% in butyl acetate) of 4.0 dPa·sec at 23°C. With respect to the sum of epoxide resin that was used, 10 mol% is in the form of an epoxide-acrylic acid monoadduct, <1 mol% unreacted epoxide, and the remaining amount is in the form of epoxide-acrylic acid diadduct.

The acrylic acid loss was investigated by determining the acid number of the reaction water that was removed from circulation and the entraining agent in the individual process steps. With respect to the amount of acrylic that was used, an acrylic acid loss of 7.4 wt% during the azeotropic esterification and 0.9 wt% during the distillation was found.

Comparison Example 1

By analogy with Example 1, 709 parts of a 70% solution of the above described polyester polyol in toluene and 123 parts acrylic acid together with 1.7 parts p-toluenesulfonic acid and 1.7 parts hydroquinone are esterified together at 120°C, with azeotropic removal of the accumulating reaction water, until the acid number of the reaction mixture is 35 mg KOH/g. Then the mixture is cooled to 110°C, the esterification catalyst is neutralized by adding 0.8 part dimethylethanolamine and 94 parts of the epoxide resin used in Example 1 (EEW = 180-190) is added.

However, in contrast to Example 1, immediately after adding the epoxide resin the entraining agent is distilled out in a vacuum at 110°C over 5.5 h. Then the reaction mixture was held another 10 h at 110°C until the acid number of the reaction mixture was <2 mg KOH/g.

The resulting reaction product has an acid number of 2 mg KOH/g, a solids content of 98% (1 h, 130°C) and a viscosity (70% butyl acetate) of 4.2 dPa·sec at 23°C.

The acrylic acid loss with respect to the amount of acrylic acid used is 7.3 wt% during the azeotropic esterification and 4.2 wt% during the distillation.

Comparison Example 2

By analogy with Example 1, 709 parts of a 70% solution of the above described polyester polyol in toluene and 123 parts acrylic acid together with 1.7 parts p-toluenesulfonic acid and

1.7 parts hydroquinone are esterified together at 120°C with azeotropic removal of the accumulating reaction water until the acid number of the reaction mixture is 35 mg KOH/g. Then the entraining agent is distilled out at 120°C until the acid number is <10 mg KOH/g and the purity is >95%.

The resulting reaction product has an acid number of 8.1 mg KOH/g, and a solids content of 95.7% (1 h, 130°C) and a viscosity (70% in butyl acetate) of 4.9 dPa·sec at 23°C.

The acrylic acid loss with respect to the amount of acrylic acid used is 7.2 wt% during the azeotropic esterification and 14.9 wt% during the distillation.

Comparison Example 3

1075 parts of the epoxide resin from Example 1 (EEW between 180 and 190) and 376 parts acrylic acid are heated to 115°C together with 0.7 part chromium octoate AMC-II®, a commercial catalyst based on chromium(III) octoate of the Cordova Chemicals-Company, and 0.3 part hydroquinone in a heatable reactor provided with a stirrer, thermometer and vapor tube until the acid number is <2 mg KOH/g (about 6 h). The resulting product is dissolved in butyl acetate. The resulting product has an acid number of 1.8 mg KOH/g, a solids [content] of 80.0% (1 h, 130°C) and a viscosity (70% in butyl acetate) of 2.3 dPa·sec at 23°C.

Coating formulations

Coating compounds are formulated from the polyester polyarylates of Example 1 and Comparison Examples 1, 2 and 3.

①	Beispiel-Nr.		C	D	E	F	G
	A	B					
②	Polyesteracrylat Beispiel 1	47,0	—	—	75,0	—	—
	Vergleichsbeispiel 1	—	47,0	—	—	—	—
	Vergleichsbeispiel 2	—	—	47,0	—	75,0	—
	Vergleichsbeispiel 3	—	—	—	58,75	—	75,0
③	Monomer (TMPTA)	10,0	10,0	10,0	—	—	—
	Monomer (NVP)	5,0	5,0	5,0	—	—	—
	Photoinitiator	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
	Butylacetat	10,0	10,0	10,0	—	22,0	22,0
	Xylol	10,0	10,0	10,0	8,25	—	—
④	TMPTA = Trimethylolpropantriacrylat						
	NVP = N-Vinylpyrrolidon						
	Photoinitiator = 1-Hydroxycyclohexylacetophenon						

Key: 1 Example No.
 2 Polyester acrylate, Example 1
 Comparison Example 1
 Comparison Example 2
 Comparison Example 3

- 3 Monomer (TMPTA)
 Monomer (NVP)
 Photoinitiator
 Butyl acetate
 Xylene
- 4 TMPA = trimethylolpropane triacrylate
 NVP = N-vinylpyrrolidone
 Photoinitiator = 1-Hydroxycyclohexylacetophenone

Test of coating properties

Examples A, B, C and D are primer coated with polyvinyl alcohol and polyacrylate dispersions and rolled onto stained mahogany boards (about 30 g/m²). The coated boards are, after 1 min evaporation, irradiated at a distance of 20 cm by means of a medium pressure mercury lamp with a power of 80 W/cm and a rate of 5 m/sec, with admission of air.

All examples gave coatings with good filling capacity, good abrasability, low sensitivity to polishing and low pore graying.

Adhesion to the wood was tested by pressing a Tesafilm strip to the coating film and pulling it off after 4 days. The area of the coating film that was removed from the substrate was measured and the results evaluated (0 = 100%, 1 = 90%, ... 5 = >20% undamaged coating surface). The values that are given are averages of 4 tests with 3 boards each.

	Example No.			
	A	B	C	D
Result of adhesion testing	0-1	0-1	4-5	0

Examples E, F and G were applied to glass plates (wet film thickness 40 µm) and hardened by UV radiation under conditions analogous to those given under Examples A-D. After 20 h of storage at room temperature the König pendulum hardness (DIN Standard 53 157) and pencil hardness of the resulting coating films were determined.

	Example No.		
	E	F	G
Pendulum hardness (sec)	30	38	195
Pencil hardness	B-	B	HB

The examples show that the coatings produced by the method in accordance with the invention have very good adhesion to the substrate (wood) and that the hardened films obtained by the method in accordance with the invention at the same time are characterized by high elasticity.

While radiation hardenable wood coatings based on epoxy acrylates (Comparison Example 3) lead to films with likewise good adhesion, the resulting films are very brittle, so that in practical terms they can be used only to a very highly limited extent.

On the other hand, radiation hardenable wood coatings based on polyester acrylates that do not contain epoxy acrylates (Comparison Example 2) lead to films with extraordinarily poor adhesion to the wood substrate. For this reason it is surprising that the hardened coating films obtained by the method in accordance with the invention are simultaneously characterized both by very good adhesion and high elasticity. In addition, the examples show that the acrylic acid loss during the distilling out of the entraining agent is clearly reduced by the method in accordance with the invention for preparation of the polyester (meth)acrylates in comparison with methods in which the [distillation of the] entraining agent takes place directly after addition of the epoxide resin (Comparison Example 1) or directly at the end of the esterification reaction (polyester plus acrylic acid) (Comparison Example 2).

Claims

1. A method for coating wood, wood products and paper, in which

A) a radiation hardenable coating compound that, contains as film forming component, polyester acrylates and/or polyester methacrylates and optionally copolymerizable compounds, photoinitiators, optionally together with a synergist, optionally solvents and optionally auxiliary substances and additives, is applied and

B) the coating compound is hardened by means of UV or electron radiation, and which is characterized by the fact that the polyester acrylates and/or polyester methacrylates that are used as film forming component can be produced by

I) a) esterification of saturated, optionally ether group containing polyesters or polyethers that contain in each case at least 2 free hydroxyl groups per molecule and have a number average molecular weight between 400 and 4000 with

b) acrylic acid and/or methacrylic acid in the presence of an acid esterification catalyst and at least one hydrocarbon that forms an azeotrope with water, under azeotropic removal of the condensation water that forms at elevated temperature, where the amount of acrylic and/or methacrylic acid that is used is chosen so that the equivalent ratio of OH groups to COOH groups is between 1.0:1.0 and 1.0:1.5, preferably between 1.0:1.0 and 1.0:1.1,

II) then the esterification catalyst is neutralized,

III) the residual acrylic acid and/or methacrylic acid is reacted with an equivalent amount of

c) of an epoxide compound with at least two epoxide groups per molecule that is equivalent to the acid number of the reaction mixture from (II)

to an acid number ≤ 2 mg KOH/g of reaction mixture and

IV) the removal of the hydrocarbon used as entrainment agent by distillation is begun as soon as the reaction mixture of step (III) has an acid number between 15 and 5 mg KOH/g, preferably 10 mg KOH/g.

2. A method for producing esters of acrylic and/or methacrylic acid, in which

I) a) saturated, optionally ether group-containing polyesters or polyethers that each contain at least 2 free hydroxyl groups per molecule and have a number average molecular weight between 400 and 4000 are esterified with

b) acrylic acid and/or methacrylic acid in the presence of an acid esterification catalyst and at least one hydrocarbon that forms an azeotrope with water, with azeotropic removal of the accumulating condensation water at elevated temperature, where the amount of acrylic and/or methacrylic acid that is used is chosen so that the equivalent ratio of OH groups to COOH groups lies between 1.0:1.0 and 1.0:1.5, preferably between 1.0:1.0 and 1.0:1.1,

II) then the esterification catalyst is neutralized,

III) the residual acrylic and/or methacrylic acid is reacted with an amount, equivalent to the acid number of the reaction mixture from (II), of

c) an epoxide compound with at least two epoxide groups per molecule

and which is characterized by the fact that

to an acid number ≤ 2 mg KOH/g of reaction mixture and

A) the removal of the hydrocarbon used as entraining agent by distillation is begun as soon as the reaction mixture of step III has an acid number between 15 and 5 mg KOH/g, preferably 10 mg KOH/g, and

B) the reaction of the residual acrylic acid and/or methacrylic acid with the epoxide compound is continued until the acid number of the reaction mixture is < 2 mg KOH/g.

3. A method as in one of Claims 1-3, which is characterized by the fact that the reaction of esterification of the (meth)acrylic acid with the hydroxyl group-containing component a is carried out at temperatures between 110 and 130°C.

4. A method as in one of Claims 1-3, which is characterized by the fact that polyesters or polyethers that have an OH functionality between 2 and 3.5 are used as saturated, optionally ether group-containing polyesters or polyethers.

5. A method as in one of Claims 1-4, which is characterized by the fact that the amount of acrylic acid and/or methacrylic acid that is used is chosen so that the equivalent ratio of OH groups to COOH groups is 1.0:1.0.

6. A method as in one of Claims 1-5, which is characterized by the fact that the esterification reaction I is continued to a conversion of 65-85 mol% of the amount of OH groups of the hydroxyl group containing component a that is used.

7. A method as in one of Claims 1-6, which is characterized by the fact that tertiary aliphatic amines that contain hydroxyalkyl groups are used for a neutralization of the esterification catalyst.

8. A method as in one of Claims 1-7, which is characterized by the fact that epoxide compounds based on bisphenol A are used as component c.

9. A method as in one of Claims 1-8, which is characterized by the fact that diglycidyl ethers of polyfunctional alcohols are used as component c.

10. A method as in one of Claims 1-8, which is characterized by the fact that the reaction product of the residual acrylic acid or methacrylic acid with the epoxide compound is obtained in an amount of 10-20 wt% of the total amount of the esterification product mixture.

11. The use of the products produced by one of the methods as in Claims 2-10 in radiation hardenable coating compounds.

12. The use of the products produced by one of the methods as in Claims 2-10 in radiation hardenable coating compounds for the coating of wood, wood products and paper.